

MATEMATIČKO MODELIRANJE HEMIJSKIH FENOMENA

Ivan Gutman

Prirodno-matematički fakultet
Univerzitet u Kragujevcu
P. fah 60, 34000 Kragujevac
E-mail: gutman@kg.ac.yu

Izvod. *Ukazano je na to da je broj mogućih hemijskih jedinjenja toliko velik da ogromna većina ovih jedinjenja nikada neće biti sintetizovana i eksperimentalno ispitana. Jedini mogući način da nešto saznamo o osobinama bilo koje iole veće klase hemijskih specija jeste da ih proučavamo pomoću matematičkih modela.. U radu je prikazan jedan takav matematički model, koji je svojevremeno razvio autor, a koji je bitno nelinearan.*

Ukupna π -elektronska energija E (računata u okviru Hikelove molekulske orbitalne aproksimacije) je jedna kvantno-hemijska karakteristika nezasićenih konjugovanih jedinjenja, čija se zavisnost od molekulske strukture može utvrditi i analizirati pomoću algebarske teorije grafova.. Pokazano je da E na jedan veoma složen, ali matematički potpuno definisan, način, zavisi od velikog broja detalja molekulske strukture. Matematička reprezentacija tih strukturnih detalja postiže se preko takozvanih Saksovih grafova. Neki od ovih Saksovih grafova odgovaraju ciklovima sadržanim u posmatranom molekulu. Ovo omogućuje da se energetska efekat svakog pojedinačnog cikla "ekstrahuje" iz ukupne energije, i da se na taj način meri intenzitet ciklične konjugacije u pojedinačnim ciklovima policikličnih konjugovanih molekula.

Ključne reči: *Hemija, matematičko modelovanje, konjugovani molekuli, energetska efekat cikla.*

1 UVOD: JEDAN UVRNUTI POGLED NA HEMIJU

Hemija je oblast nauke stara dve hiljade godina. Bez obzira na to, velika većina rezultata koje je hemija postigla dobivena je u drugoj polovini 20 i u prvim godinama ovog veka. Enormna ekspanzija hemije se najbolje vidi iz tvrdnje da je od svih hemičara koji su ikada živeli, većina još uvek živa. Do sada je što sintetisano u laboratoriji, što izolovano iz raznih prirodnih materijala oko 21 milion hemijskih jedinjenja. Svaki dan otkriva se na stotine novih hemijskih jedinjenja i istražuju njihove osobine, što se može smatrati značajnim dostignućem savremene nauke.

Međutim, medalja ima i svoju drugu stranu. Još u 19. veku otkriveni su osnovni hemijski zakoni, uključujući i one koji određuju strukturu molekula. Znajući pravila prema kojima se atomi spajaju gradeći molekule, hemičari su u stanju da predvide koje su sve strukture koje molekuli mogu da imaju. Ispostavilo se da broj mogućih molekulskih struktura (a samim tim i broj mogućih hemijskih jedinjenja) daleko prevazilazi ono što su i najveći optimisti u 19. veku mogli da zamisle. Kada je konstituisana teorija prebrojavanje izomera (u tridesetim godinama prošlog veka, za detalje videti u knjizi [1]) postalo je poznato da, na primer, može postojati 328092 različitih alkohola $C_{15}H_{31}OH$ i 110500 različitih kiselina $C_{14}H_{29}COOH$, iz kojih bi se moglo napraviti 328092×110500 različitih estara. Broj cikličnih i policikličnih jedinjenja je kudikamo veći. Na primer, prema jednom nedavno objavljenom teorijskom prebrojavanju, postoji 7×10^{21} mogućih benzenoidnih ugljovodonika sa 35 ili manje šestočlanih prstenova. Od njih je do sada napravljeno samo oko 1000. Sa biomolekulima stvari stoje još i gore: Moguća su 4^{100000} DNK-lanca sa (samo!!!) 100,000 parova nukleinskih baza. Moguća su 20^{100} proteina sa (samo!!!) 100 aminokiselina. Broj mogućih hemijskih jedinjenja je daleko veći od broja nukleona u (nama poznatom) svemiru. Zbog toga, onih 10^8 - 10^9 hemijskih specija koje će (možda) biti proizvedene do kraja naše civilizacije je zanemarljivo malo u poređenju sa brojem mogućih – virtualnih – hemijskih jedinjenja. Ogromna većina hemijskih jedinjenja nikada neće biti sintetizovana. Dolazimo do sledećeg zaključka:

hemija je nauka o virtuelnim objektima – hemijskim jedinjenjima.

Samo jedan zanemarljivo mali deo hemijskih jedinjenja će (bilo kada) biti stvarno proizveden i eksperimentalno ispitan.

Enormna nesrazmera između broja postojećih i broja mogućih hemijskih jedinjenja ima za posledicu da stvarni problem hemije više nije kako sintetizovati određeno jedinjenje, nego kako odlučiti koje jedinjenje treba sintetizovati. Da bi se iz kombinatornih biblioteka koje se sastoje od miliona ili milijardi zamišljenih (ali još ne postojećih) jedinjenja odabrala ona koja su potencijalno interesantna, moramo upotrebiti neku vrlo brzu i kompjutaciono jeftinu metodu, koja ne mora da bude naročito egzaktna, ali koja treba da reprodukuje glavne, hemijski relevantne, osobine virtualnog hemijskog jedinjenja. Ovakve metode nužno moraju biti zasnovane na pogodno odabranim matematičkim modelima.

Hemija je nauka. Zbog toga, jedan od njenih ciljeva mora biti da otkriva pravilnosti koje važe u okviru velikih klasa hemijskih jedinjenja, takozvane “zakone”. Budući da su objekti kojima se bavi hemija virtualni (uz nešto malo izuzetaka, koji stvarno egzistiraju), jedini način na koji se može postupati sa hemijskim “zakonima” jeste matematičko rezonovanje. Većina današnjih kolega se neće složiti, ali kako budu prolazile godine postajaće sve više očigledno da važi sledeće:

glavno orudže hemije je matematika

pa i više od toga:

matematička hemija je glavni deo hemije.

Dok ovakvo gledište ne preovlada, moramo se zadovoljiti mnogo skromnijim ciljevima. U tekstu koji sledi opisujemo jedan matematički model ciklične konjugacije u polcikličnim konjugovanim molekulima. Ovaj model omogućava da se odrede energetske efekti koji nastaju usled konjugacije u pojedinačnim ciklovima. Posle nekih ranih pokušaja [2-5], model je formulisan 1977. godine [6,7] i od tada ga autor ovog članka, sa saradnicima, intenzivno proučava, razrađuje i primenjuje [8-46]. Nedavno je objavljen jedan, hemičarima prilagođen, pregled ovih istraživanja [47].

2 NEKI POJMOVI HEMIJSKE TEORIJE GRAFOVA

Jedna od paradigmi hemije je da molekulska struktura određuje (fizičke, hemijske, farmakološke, ...) osobine odgovarajućih supstanci, pod uslovom, naravno, da se te supstance sastoje iz molekula. Dakle, treba da je moguće predvideti osobine supstanci iz poznavanja molekulske strukture. Iako su u tom pravcu postignuti mnogi uspesi i sakupljeno mnogo znanja, još smo veoma daleko od nekog potpunijeg rešenja problema. [U savremenoj hemijskoj literaturi susreću se dve skraćenice: QSPR = *kvantitativne relacije između strukture i osobine* i QSAR = *kvantitativne relacije između strukture i aktiviteta*. Pri tome se pod "osobinom" podrazumeva neka fizička ili hemijska osobina, a pod "aktivitetom" neka farmakološka, biološka, medicinska, toksikološka ili slična osobina.]

U nastavku razmatramo jedan specijalni problem QSPR istraživanja, naime nalaženje (kvantitativne) veze između strukture polcikličnog konjugovanog ugljovodnika i njegove ukupne π -elektronske energije E . Iako se E ne može direktno meriti, poznato je da je ona u zadovoljavajuće dobroj vezi sa eksperimentalno dostupnim termodinamičkim podacima [48-51].

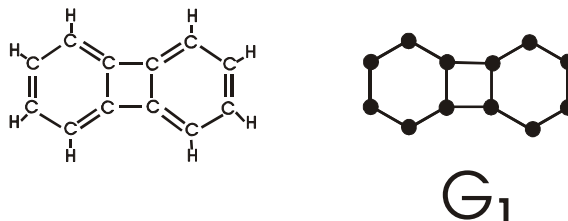
Ukupna π -elektronska energija koja se razmatra u ovom radu računa se pomoću Hikelove molekulske orbitalne (HMO) aproksimacije i, kao što je uobičajeno, izražava u jedinicama ugljenik-ugljenik rezonacionog integrala β . U okviru HMO modela moguće je primeniti matematički aparat spektralne teorije grafova. Detalji o tome mogu se naći u knjigama [1,49,52-54].

Za razmatranja u ovom članku brojčana vrednost parametra β nije bitna, osim što treba znati da je ona negativna. Bez obzira na to pomenućemo da za termohemijske primene preporučena vrednost β iznosi -137.00 kJ/mol i da su toplote atomizacije izračunate pomoću HMO metode tačne do na 0.1%, iz čega sledi da je E tačan do $\pm 0.005 \beta$ jedinica [48]. Dakle, što je veće E , to je veća termodinamička stabilnost odgovarajućeg jedinjenja; strukturni faktori koji povećavaju (odn. smanjuju) brojčanu vrednost E povećavaju (odn. smanjuju) termodinamičku stabilnost.

Moguće je naći direktnu vezu između molekulske strukture i E , i da se pomoću te relacije odredi uicaj pojedinih strukturnih detalja na numeričku vrednost E . Među ovim strukturnim detaljima su i ciklovi sadržani u molekulu pa se, shodno tome, može govoriti o energetske efektu ovih ciklova. Ovakva analiza je izvedena pomoću matematičkog aparata teorije grafova, ili preciznije: spektralne teorije grafova [55]. Zbog toga, da bismo mogli da izložimo rezultate o zavisnosti E od strukture, moramo definisati nekoliko

osnovnih pojmova teorije grafova i spektralne teorije grafova. Opširnije o tome može se naći u knjigama [1,49,55].

Konjugovani ugljovodonik se reprezentuje pomoću molekulskog grafa. Konstrukcija takvog jednog grafa trebalo bi da je očigledna iz primera prikazanog na Slici 1.



Slika 1. Strukturalna formula bifnilena i odgovarajući molekulski graf G_1 . Graph G_1 ima $n=12$ čvorova i $m=14$ grana. Čvorovi grafa G_1 reprezentuju ugljenikove atome, dok grane reprezentuju ugljenik-ugljenik veze u bifnilenu.

Broj čvorova u grafu G označen je sa n . Za dva čvora povezana granom kažemo da su susedna..

Ako su čvorovi grafa G obeleženi sa v_1, v_2, \dots, v_n , onda se struktura tog grafa može prikazati matricom susedstva $A = A(G) = ||A_{ij}||$. To je jedna kvadratna matrica reda n , čiji elementi A_{ij} su definisani tako da je $A_{ij}=A_{ji}=1$ ako su čvorovi v_i i v_j susedni, i $A_{ij}=0$ ako to nije slučaj. Na Slici 2 je dat jedan primer.

Karakteristični polinom grafa G , označen sa $\Phi(G,x)$, jednak je determinanti $\det(xI - A)$ gde je I jedinična matrica. Može da se dokaže da je $\Phi(G,x)$ monični polinom sa promenljivom x , stepena n . Jedan primer je prikazan na Slici 2.

Brojevi x_1, x_2, \dots, x_n , dobiveni rešavanjem jednačine $\Phi(G,x)=0$, su sopstvene vrednosti grafa G . Ove sopstvene vrednosti obrazuju spektar grafa G . Jedan primer prikazan je na Slici 2.

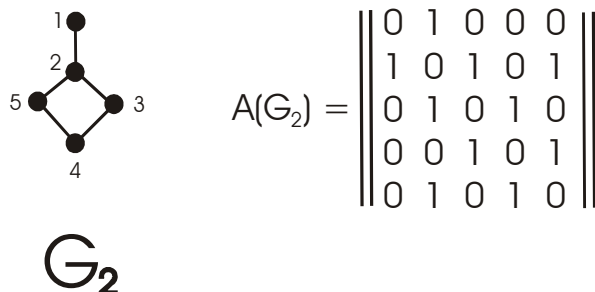
Može se pokazati da je, u većini hemijski relevantnih slučajeva, HMO ukupna π -elektronska energija u vezi sa sopstvenim vrednostima molekulskog grafa na sledeći način:

$$E = 2 \sum x_i \quad (1)$$

gde se sumiranje vrši preko pozitivnih sopstvenih vrednosti molekulskog grafa. Drugi zgodan način na koji se jednačina (1) može pisati je

$$E = \sum_{i=1}^n |x_i| \quad (2)$$

gde sada sumiranje ide preko svih sopstvenih vrednosti.



Slika 2. Graf G_2 i njegova matrica susedstva $A(G_2)$. Može se izračunati (što nije lako) da je karakteristični polinom grafa G_2 jednak $\Phi(G_2, x) = x^5 - 5x^3 + 2x$. Rešenja jednačine $x^5 - 5x^3 + 2x = 0$ su $x_1 = [(5 + \sqrt{17})/2]^{1/2} = 2.13578$, $x_2 = [(5 - \sqrt{17})/2]^{1/2} = 0.66215$, $x_3 = 0$, $x_4 = -[(5 - \sqrt{17})/2]^{1/2} = -0.66215$ i $x_5 = -[(5 + \sqrt{17})/2]^{1/2} = -2.13578$. Ovih pet brojeva su sopstvene vrednosti grafa G_2 i čine njegov spektar.

Zahvaljujući simetričnoj formi jednačine (2), HMO ukupna π -elektronska energija E je naročito pogodna za matematička istraživanja; detalji ovih istraživanja kao i iscrpna bibliografija mogu se naći u nedavno objavljenom pregledu [51]. Prvi značajni rezultat u ovoj oblasti dobio je britanski matematičar i teorijski hemičar Čarls Kulson, još 1940. godine. Kulson je našao vezu između E i karakterističnog polinoma molekuskog grafa:

$$E = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[n - \frac{ix\Phi'(G, ix)}{\Phi(G, ix)} \right] dx \quad (3)$$

U formuli (3), Φ' je prvi izvod karakterističnog polinoma, a i je imaginarna jedinica, $i = \sqrt{-1}$.

Pre oko četvrt veka, nemački matematičar Horst Saks otkrio je način na koji karakteristični polinom grafa zavisi od structure grafa. Njegov rezultat, koji se danas obično naziva Saksova teorema [1,55,56], glasi ovako:

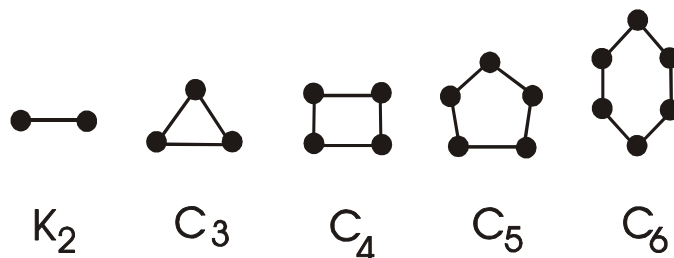
$$\Phi(G, x) = x^n + \sum_S (-1)^{p(S)} 2^{c(S)} x^{n-n(S)} \quad (4)$$

gde se sumiranje vrši preko takozvanih Saksovih grafova grafa G . Definicija Saksovih grafova, koji su bitni za razmatranja koja slede, data je u daljem tekstu.

Vredi spomenuti da je Saksova teorema odigrala (a i danas igra) veoma važnu ulogu u teoriji konjugovanih molekula i u teorijskoj hemiji uopšte. Nakon što je ova teorema postala poznata hemijskoj javnosti [57], pojavilo je više od hiljadu publikacija u kojima je teorema primenjena na hemijske probleme. I rezultati izloženi u ovom članku predstavljaju primenu Saksove teoreme. U jednom nedavno objavljenom preglednom članku [56] može se naći opširna (ali ni u kom slučaju kompletna) bibliografija hemijskih primena Saksove teoreme.

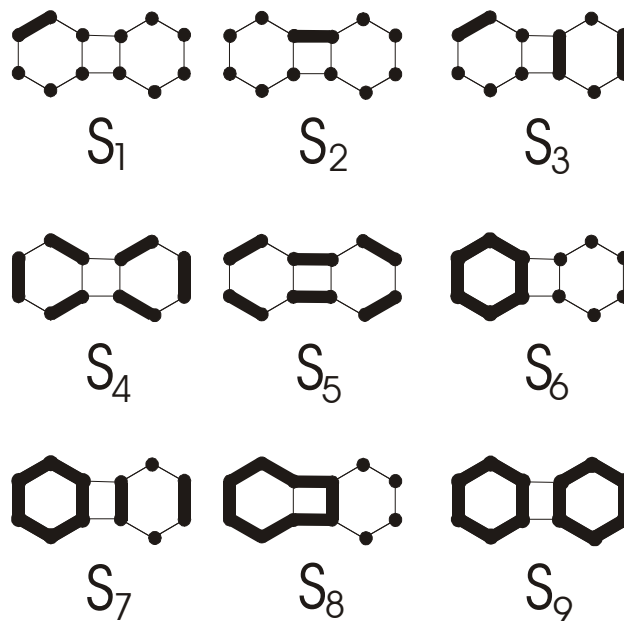
Sa K_2 je označen graf koji se sastoji iz dva čvora povezana granom. Sa C_n je

označen cikl sa n čvorova, $n=3,4,5,\dots$, vidi Sliku 3.



Slika 3. Komponente Saksovih grafova. Svaki Saksov graf se sastoji od komponenti koje su K_2 i/ili C_3 i/ili C_4 i/ili \dots , vidi Sliku 4.

Graf čija svaka komponenta je K_2 ili C_3 ili C_4 ili C_5 ili \dots naziva se Saksov graf. Neki od ovih Saksovih grafova sadržani su u molekulskom grafu; primeri su dani na Slici 4.



Slika 4. Primeri Saksovih grafova (naznačeni debelim linijama) koji su sadržani u grafu bifenilena G_1 . Graf bifenilena sadrži ukupno 514 Saksovih grafova. Svaki od njih se može shvatiti kao reprezentacija jednog određene detalja strukture posmatranog molekula.

U formuli (4), $p(S)$, $c(S)$ i $n(S)$ su, redom, broja komponenti, cikličnih komponenti i čvorova, Saksovog grafa S . Na primer, Saksovi grafovi S_1 , S_4 , S_7 i S_9 (prikazani na Slici 4), imaju, redom, 1, 6, 3 i 2 komponente, 0, 0, 1 i 2 cikličnih komponenti, i 2, 12, 10 i 12 čvorova.

Kombinovanjem formula (3) i (4) dobivamo eksplicitni izraz, koji povezuje ukupnu π -elektronsku energiju s molekulskom strukturom:

$$E = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} x^{-2} \ln \left| 1 + \sum_S (-1)^{p(S)} 2^{c(S)} x^{n(S)} \right| dx \quad (5)$$

Svaki Saksov graf se može shvatiti kao reprezentacija jednog određenog strukturnog detalja posmatranog molekula. Neki od ovih strukturnih detalja su bliski svakom hemičaru. Na primer, S_1 i S_2 na Slici 4 odgovaraju dvema različitim vezama ugljenik-ugljenik u bifenilenu, S_6 odgovara jednom od njegovih šestočlanih prstenova, S_4 i S_5 se mogu identifikovati kao Kekuleove strukturne formule. Međutim, većina Saksovih grafova nema uobičajenu hemijski interpretaciju. Bez obzira na to, svi ovi strukturni detalji igraju ulogu u određivanju veličine ukupne π -elektronske energije, pa su zbog toga značajni za termodinamičku stabilnost odgovarajućeg molekula.

Formula (5) predstavlja matematički kompleto rešenje problema zavisnosti od strukture jedne molekulske osobine, u konkretnom slučaju - HMO ukupne π -elektronske energije. Postoji sasvim malo ovakvih QSPR rezultata.

Šta možemo saznati iz formule (5)?

Pre svega, zavisnost E od raznih (precizno određenih) molekulskih strukturnih detalja je nelinearna. Konkretno, E nije jednaka zbiru efekata individualnih strukturnih detalja. (Autor ovog članka je u mnogim prilikama iskusio nezadovoljstvo hemičara zbog ove činjenice. Očigledno, hemičari preferiraju linearne modele, a naučnici koji predlože linearne hemijske modele dobijaju veća i brža priznanja. Kada je bio izložen ovakvim "kritikama" autor je uvek odgovarao da mi samo modeliramo prirodne pojave, i da ne snosimo odgovornost za njihovu eventualnu nelinearnost.)

Dalje, formula (5) pokazuje da je relacija između ukupne π -elektronske energije i molekulske strukture ekstremno komplikovana. [Naše je mišljenje da je stvarna relacija između bilo koje molekulske osobine i molekulske strukture ekstremno komplikovana, jedino što mi često toga nismo svesni.] Formula (5) precizno identifikuje sve strukturne detalje koji utiču na ukupnu π -elektronsku energiju. Kao što smo već pomenuli, neki od tih detalja spadaju među uobičajene hemijske pojmove: hemijske veze, prstenovi, Kekuleove strukture. Većina, međutim, je takva da ih "intuitivno misleći" hemičari nikada nisu anticipirali. Formula (5) otkriva mnogobrojnost (relevantnih) informacija koje se sadrže u molekulskoj strukturi, od kojih hemičari većinu nikada ne bi uočili bez pomoći spektralne teorije grafova.

Formula (5) pokazuje kakva je tačna matematička forma kojom pojedini elementi molekulske strukture utiču na vrednost E . Iz toga se mogu izvlačiti različiti kvantitativni zaključci. Na primer, moguće je izraziti uticaj na E individualnih ciklova (sadržanih u molekulskom grafu).

3 ENERGETSKI EFEKTI CIKLIČNE KONJUGACIJE

Još pre mnogo godina hemičari su uočili da su ciklični π -elektronski sistemi znatno stabilniji ili znatno nestabilniji u poređenju sa svojim acikličnim analogima. Parovi benzen - heksatrien (stabilizacija) i ciklobutadien - butadiene (destabilizacija) su udžbenički primeri. Još u tridesetim godinama 20. veka Hikel je formulisao svoje pravilo $4m+2$, koje tvrdi da su monociklični konjugovani sistemi stabilni ako poseduju $4m+2$ (t. j., 2, 6, 10, 14, ...) π -elektrona, a nestabilni ako je broj π -elektrona $4m$ (t. j., 4, 8, 12, ...). U šezdesetim godinama je pokazano da se ovde radi o jednom energetsom efektu [58].

Proširenje Hikelovog pravila na policiklične konjugovane molekule postalo je moguće tek onda kada je započela primena matematičkog aparata teorije grafova u molekulske orbitalnoj teoriji, tačnije, tek kada je otkrivena jednačina (5).

Zahvaljujući srećnoj okolnosti da ukupna π -elektronska energija zavisi od strukturnih detalja koji odgovaraju Saksovim grafovima, i da (neki) Saksovi grafovi sadrže ciklove, postalo je moguće da se izrazi energetska efekat svakog pojedinačnog cikla C , koji se sadrži u molekulsom grafu G [3,5,6,7,12,13,23].

Označimo skup svih Saksovih grafova molekulske grafa G sa $S = S(G)$. Formula (5) se može shvatiti kao izraz koji pokazuje kako elementi skupa S određuju E . Formulu (5) možemo stoga pisati na sledeći skraćeni način:

$$E = f(S) .$$

Označimo sa S_C podskup skupa S , koji čine oni Saksovi grafovi koji sadrže cikl C , i posmatrajmo izraz $f(S \setminus S_C)$. Ovaj izraz sadrži efekte svih Saksovih grafova na E , osim efekata koji potiču od cikla C . Drugim rečima, $f(S \setminus S_C)$ je jedna energiji-nalik veličina, nastala kao rezultat uticaja svih relevantnih strukturnih detalja iz posmatranog molekula, osim uticaja cikla C . Shodno tome, razlika

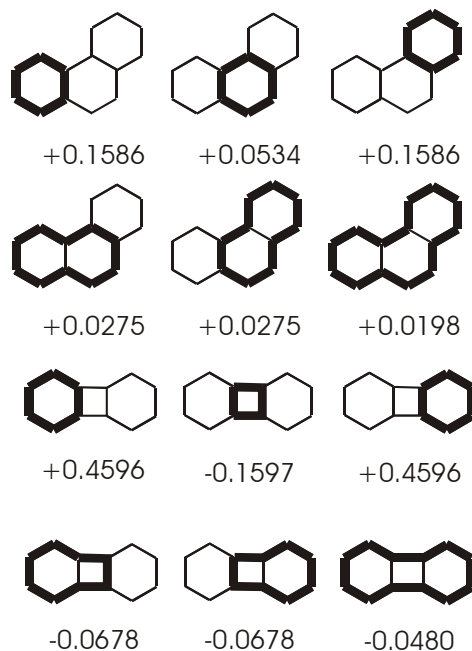
$$ef = f(S) - f(S \setminus S_C)$$

se može interpretirati kao efekat cikla C na HMO ukupnu π -elektronsku energiju. Može se pokazati [6,7] da važi:

$$ef(G, C) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln \left| \frac{\Phi(G, ix)}{\Phi(G, ix) + 2\Phi(G - C, ix)} \right| dx . \quad (6)$$

U jednačini (6) $G-C$ označava podgraf dobiven izbacivanjem cikla C iz grafa G . Kada je $ef(G, C)$ pozitivan, cikl C stabilizuje molekul; negativne ef -vrednosti ukazuju na destabilizaciju.

Ivan Gutman



Slika 5. Energetski efekti ciklova fenantrena i bifenilena, izraženi u jedinicama HMO integrala rezonancije β .

Na Slici 5 su navedeni energetski efekti za dva tipična polciklična konjugovana sistema.

Primeri prikazani na Slici 5 ilustruju neke od osnovnih osobina ciklične konjugacije.

- Ne samo prstenovi, nego i veći ciklovi (o kojima hemičari često ne vode računa) doprinose energiji.
- Energetski efekti obično opadaju s porastom veličine cikla, ali nisu zanemarljivi čak i kod većih ciklova.
- Ciklovi iste veličine mogu imati značajno različite energetske efekte.
- U primerima prikazanim na Slici 5, ciklovi veličine 6, 10 i 14 imaju stabilizujući, a ciklovi veličine 4, 8 i 12 destabilizujući efekat. To je u punoj saglasnosti sa Hikelovim pravilom $4m+2$.
- Međutim, nasuprot onome što bi hemičari očekivali na osnovu svoje "intuicije", Hikelovo pravilo $4m+2$ nije zadovoljeno u opštem slučaju. Na pomalo iznenađujući način, rigorozno je mogao da se dokaže samo sledeći rezultat [9]:
- U svim alternantnim polcikličnim konjugovanim ugljovodonicima, ciklovi veličine 4, 8, 12, 16, ... uvek imaju negativne ef -vrednosti i tako uvek destabilizuju odgovarajući

molekul. (Ovo je upravo jedna polovina Hikelovog pravila $4m+2$.)

(g) U većini slučajeva ciklovi veličine 6, 10, 14, 18, ... imaju stabilizujući efekat. Međutim, postoje izuzeci, naime alternantni policiklični ugljovodonici u kojima neki od $(4m+2)$ -članih ciklova imaju destabilizujući energetska efekat i koji na taj način narušavaju Hikelovo pravilo $4m+2$ [28].

* * *

Iako se rezultati (f) i (g) mogu iskazati i bez upotrebe bilo kakvog matematičkog formalizma, do njih bi se veoma teško došlo bez primene matematičkog načina razmišljanja. Ovi rezultati se mogu smatrati primerima onoga što hemija može dobiti od matematike:

Više od pola veka hemičari su verovali u postojanje određene pravilnosti i smatrali da ona važi u opštem slučaju. Pre samo nekoliko godina, nekolicina matematičkih hemičara počela je da primenjuje teoriju grafova, i mogla je da pokaže da je jedna polovina one pravilnosti opšte važeća (i da je, na taj način, zakon Prirode), dok joj druga polovina nije.

* * *

Skoro u isto vreme kada je jednačina Eq. (6) otkrivena [5-7] i primenjena na različite hemijske probleme, japanski hemičar Džun-iči Aihara predložio je sličan, ali ne identičan, postupak [59]. Prema njemu, energetska efekat cikla C se izračunava kao

$$ef_A = f(S_{ac} \cup S_C) - f(S_{ac})$$

gde je S_{ac} skup svih Saksovih grafova (molekulskog grafa G), koji ne sadrže ciklove. Ovo dovodi do izraza:

$$ef_A(G, C) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln \left| \frac{\alpha(G, ix) - 2\alpha(G - C, ix)}{\alpha(G, ix)} \right| dx$$

gde je $\alpha(G, x)$ polinom sparivanja grafa G . Za detalje o polinomu sparivanja videti [1,49]. Kao kuriozitet pominjemo da je Aihari bilo potrebno oko 30 godina da zaključi (i javno prizna [60]) da je njegova metoda (zasnovana na ef_A) manje uspešna od naše (zasnovane na ef). U radu [60] on je pokazao da su ef -vrednosti u dobroj saglasnosti sa lokalnim magnetskim osobinama benzenoidnih molekula. Ovi rezultati bacaju novo svetlo na fizički smisao i hemijsku primenljivost teorije ciklične konjugacije, koja je prikazana u ovom članku.

REFERENCE

- [1] Gutman, I. (2003): *Uvod u hemijsku teoriju grafova [Introduction to Chemical Graph Theory]*, Faculty of Science Kragujevac, Kragujevac.

- [2] Gutman, I. and Trinajstić, N. (1973): Graph theory and molecular orbitals. The loop rule, *Chemical Physics Letters*, Vol. 20, pp. 257-260.
- [3] Hosoya, H., Hosoi, K. and Gutman, I. (1975): A topological index for the total π -electron energy. Proof of a generalised Hückel rule for an arbitrary network, *Theoretica Chimica Acta*, Vol. 38, pp. 37-47.
- [4] Gutman, I. and Trinajstić, N. (1976): Graph theory and molecular orbitals. XV. The Hückel rule, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 64, pp. 4921-4925.
- [5] Gutman, I. (1977): Proof of the Hückel rule, *Chemical Physics Letters*, Vol. 46, pp. 169-171.
- [6] Gutman, I. and Bosanac, S. (1977): Quantitative approach to Hückel rule. The relations between the cycles of a molecular graph and the thermodynamic stability of a conjugated molecule, *Tetrahedron*, Vol. 33, pp. 1809-1812.
- [7] Bosanac, S. and Gutman, I. (1977): Effect of a ring on the stability of polycyclic conjugated molecules, *Zeitschrift für Naturforschung*, Vol. 32a, pp. 10-12.
- [8] Gutman, I. and Bosanac, S. (1977): Quantitative testing of the perimeter rule, *Bulletin de la Societe Chimique Beograd*, Vol. 42, pp. 499-502.
- [9] Gutman, I. (1979): Effect of cycles on total π -electron energy of alternant conjugated hydrocarbons, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions II*, Vol. 75, pp. 799-805.
- [10] Gutman, I. (1979): Two theorems on topological resonance energy, *Bulletin de la Societe Chimique Beograd*, Vol. 44, pp. 173-178.
- [11] Gutman, I. (1980): Effect of cycles on topological resonance energy, *Croatica Chemica Acta*, Vol. 53, pp. 581-586.
- [12] Gutman, I. and Polansky, O. E. (1981): Cyclic conjugation and the Hückel molecular orbital model, *Theoretica Chimica Acta*, Vol. 60, pp. 203-226.
- [13] Gutman, I. (1984): On cyclic conjugation, *Theoretica Chimica Acta*, Vol. 66, pp. 43-49.
- [14] Gutman, I. and Herndon, W. C. (1984): Note on the contribution of a ring to the stability of conjugated molecules, *Chemical Physics Letters*, Vol. 105, pp. 281-284.
- [15] Gutman, I. (1985): Overlooked relations in the theory of cyclic conjugation, *Chemical Physics Letters*, Vol. 117, pp. 614-616.
- [16] Gutman, I. (1985): Cyclic conjugation in porphin, *Croatica Chemica Acta*, Vol. 58, pp. 359-369.
- [17] Gutman, I. (1990): Nonaromatic benzenoid hydrocarbons, *Pure & Applied Chemistry*, Vol. 62, pp. 429-434.
- [18] Gutman, I. (1990): Cyclic conjugation in fully benzenoid hydrocarbons, *Reports in Molecular Theory*, Vol. 1, pp. 115-119.
- [19] Gutman, I. and Agranat, I. (1991): Cyclic conjugation in peropyrenes, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol. 2, pp. 63-73.
- [20] Gutman, I. and Petrović, V. (1992): Cyclic conjugation in benzo-annelated polyacenes, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 31A, pp. 647-650.
- [21] Gutman, I. and Petrović, V. (1992): Cyclic conjugation in linear polyacenes, *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 57, pp. 495-501.
- [22] Gutman, I. and Petrović, V. (1993): Cyclic conjugation in zig-zag fibonacenes,

- Revue Roumaine de Chimie*, Vol. 38, pp. 439-445.
- [23] Gutman, I., Petrović, V. and Mohar, B. (1993): Cyclic conjugation effects: individual, collective and overall, *Chemical Physics Letters*, Vol. 203, pp. 378-382.
- [24] Gutman, I. (1993): Cyclic conjugation in benzenoid hydrocarbons, *Bulletin de l'Académie Serbe des Sciences et des Arts (Cl. Math. Natur.)*, Vol. 106, pp. 37-50.
- [25] Gutman, I. and Lee, S. L. (1993): Cyclic conjugation in circulenes, *Bulletin of the Institute of Chemistry of the Academia Sinica*, Vol. 40, pp. 47-54.
- [26] Gutman, I. (1993): Hückel rule in catacondensed benzenoid hydrocarbons, *MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry*, Vol. 29, pp. 51-60.
- [27] Gutman, I. and Stanković, M. (1993): Violation of the Hückel rule in alternant nonbenzenoid hydrocarbons, *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 58, pp. 897-903.
- [26] Gutman, I. and Stanković, M. (1994): On the Hückel ($4m+2$) rule in polycyclic alternant hydrocarbons, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, Vol. 309, pp. 301-304.
- [29] Gutman, I. and Stanković, M. (1994): Cyclic conjugation in non-Kekuléan benzenoid molecules, *Collection of Scientific Papers of the Faculty of Science Kragujevac*, Vol. 15, pp. 97-104.
- [30] Gutman, I. (1994): Cyclic conjugation in phenylenes, *South African Journal of Chemistry*, Vol. 47, pp. 53-55.
- [31] Gutman, I. (1994): Cyclic conjugation in antikekulene and its homologues, *Revue Roumaine de Chimie*, Vol. 39, pp. 943-947.
- [32] Gutman, I., Cyvin, S. J., Petrović, V. and Teodorović, A. (1994): Fully-naphthalenoid hydrocarbons and their conjugation modes, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol. 4, pp. 183-189.
- [33] Gutman, I., Biedermann, P. U., Ivanov-Petrović, V. and Agranat, I. (1996): Cyclic conjugation effects in cyclacenes, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol. 8, pp. 189-202.
- [34] Gutman, I., Ivanov-Petrović, V. and Pogodin, S. (1996): Unusual conjugation pattern in a class of benzenoid hydrocarbons, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 35A, pp. 87-92.
- [35] Gutman, I. (1996): On local aromaticity in phenylenes, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 35A, pp. 909-914.
- [36] Gutman, I. and Ivanov-Petrović, V. (1997): Clar theory and phenylenes, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, Vol. 389, 227-232.
- [37] Gutman, I. (1998): Cyclic conjugation in dianions: effect of cycles on the thermodynamic stability of polycyclic conjugated dianions, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, Vol. 428, pp. 241-246.
- [38] Gutman, I., Marković, Z. and Juranić, I. (1999): A Clar-type regularity for dianions of benzenoid hydrocarbons, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol. 13, pp. 33-40.
- [39] Gutman, I. (1999): On the oxidation of dibenzo[*fg,ij*]pentaphene and dinaphtho[2,1,8,7-*defg*:2',1',8',7'-*ijkl*]pentaphene dianions, *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 64, pp.563-570.
- [40] Gutman, I., Ivanov-Petrović, V. and Dias, J. R. (2000): Cyclic conjugation in total

- resonant sextet benzenoid hydrocarbons, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol. 18, 221-229.
- [41] Gutman, I. and Tomović, Ž. (2001): Cyclic conjugation in terminally bent and branched phenylenes, *Indian Journal of Chemistry*, Vol.40A, pp. 678-681.
- [42] Gutman, I. and Tomović, Ž. (2001): On cyclic conjugation of the members of the pyrene/peropyrene series and their formally π -localized derivatives, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, Vol. 20, pp. 33-37.
- [43] Gutman, I., Turković, N. and Jovičić, J. (2004): Cyclic conjugation in benzo-annelated perylenes: How empty is the "empty" ring?, *Monatshefte für Chemie*, Vol. 135, pp. 1389-1394.
- [44] Gutman, I., Stanković, S., Kovačević, R., Đurđević, J. and Furtula, B. (2005): Anomalous cyclic conjugation in benzenoid molecules with a small number of Kekulé structures, *Indian Journal of Chemistry*, Vol. 44A, pp. 1751-1755.
- [45] Gutman, I., Furtula, B., Đurđević, J., Kovačević, R. and Stanković, S. (2005): Annelated perylenes: Benzenoid molecules violating the Kekulé-structure-based cyclic conjugation models, *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 70, pp. 1023-1031.
- [46] Đurđević, J., Furtula, B., Gutman, I., Kovačević, R., Stanković, S. and Turković, N. (2006): Cyclic conjugation in annelated perylenes, in the book: Gutman, I. (ed.), *Mathematical Methods in Chemistry*, Prijepolje Museum, Prijepolje, 2006, pp. 101-117.
- [47] Gutman, I. (2005): Cyclic conjugation energy effects in polycyclic π -electron systems, *Monatshefte für Chemie*, Vol. 136, pp. 1055-1069.
- [48] Schaad, L. J. and Hess, B. A. (1972) Hückel molecular orbital pi resonance energies. The question of the sigma structure. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 94, pp. 3068-3074.
- [49] Gutman, I. and Polansky, O. E. (1986): *Mathematical Concepts in Organic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin.
- [50] Gutman, I. (1992): Total π -electron energy of benzenoid hydrocarbons. *Topics in Current Chemistry*, Vol. 162, pp. 29-63.
- [51] Gutman, I. (2005): Topology and stability of conjugated hydrocarbons. The dependence of total π -electron energy on molecular topology, *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 70, pp. 441-456.
- [52] Graovac, A., Gutman, I. and Trinajstić, N. (1977): *Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules*, Springer-Verlag, Berlin.
- [53] Coulson, C. A., O'Leary, B. and Mallion, R. B. (1978): *Hückel Theory for Organic Chemists*, Academic Press, London.
- [54] Dias, J. R. (1993): *Molecular Orbital Calculations Using Chemical Graph Theory*, Springer-Verlag, Berlin.
- [55] Cvetković, D., Doob, M. and Sachs, H. (1980): *Spectra of Graphs – Theory and Application*, Academic Press, New York.
- [56] Gutman, I. (2003): Impact of the Sachs theorem on theoretical chemistry: A participant's testimony, *MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry*, Vol. 48, pp. 17-34.
- [57] Graovac, A., Gutman, I., Trinajstić, N., Živković, T. (1972): Graph theory and

Ivan Gutman

- molecular orbitals. Application of Sachs theorem, *Theoretica Chimica Acta*, Vol. 26, pp. 76-78.
- [58] Breslow, R. and Mohácsi, E. (1963): Studies on d-orbital conjugation. III. Non-aromaticity of a derivative of the 1,3 dithiepinyl anion, a ten π -electron conjugated system, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 85, pp. 431-434.
- [59] Aihara, J. (1977): Resonance energies of benzenoid hydrocarbons, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 99, pp. 2048-2053.
- [60] Aihara, J. (2006): Circuit resonance energy: A key quantity that links energetic and magnetic criteria of aromaticity, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 128, pp. 2873-2879.

Sent: Sunday, March 05, 2006, 9:17 AM